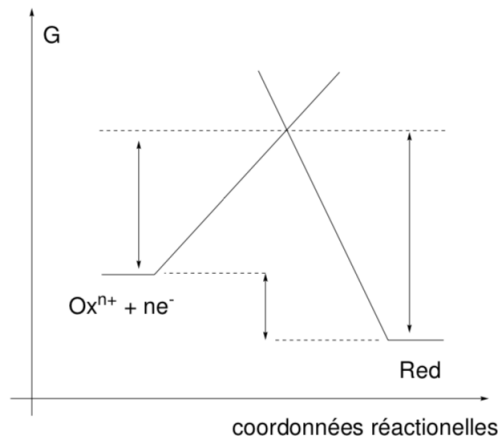


TD 2 - Loi de Butler-Volmer et application à la corrosion

1 Modélisation de l'état de transition : paramètre α

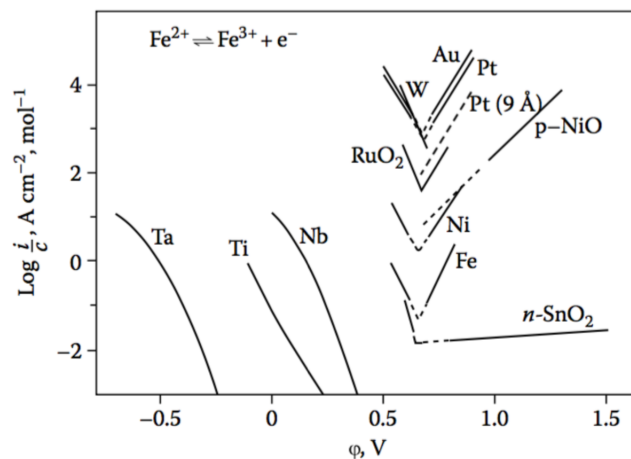
1. Rappeler la définition d'une coordonnée réactionnelle. Donner un exemple dans le cas d'une réaction de S_N2 . Quelle serait la coordonnée réactionnelle intéressante dans le cas de la réaction de transfert d'électron ?



2. Reproduire le schéma ci-dessus et indiquer :
 - l'enthalpie libre de la réaction cathodique $\Delta_r G_c$,
 - l'enthalpie libre d'activation de la réaction cathodique ΔG_c^{\ddagger} ,
 - l'enthalpie libre d'activation de la réaction anodique ΔG_a^{\ddagger} .
3. Quel est l'effet d'une variation de potentiel sur le chemin réactionnel ? Justifier. Ajouter sur le schéma précédent l'allure de celui-ci pour un potentiel $E = E^\circ$. On notera $\Delta G_c^{\ddagger \circ}$ l'enthalpie libre d'activation de la réaction dans ce cas.
4. En déduire l'expression de la vitesse de réduction et d'oxydation. Donner l'allure de la vitesse de la réaction de réduction et de la réaction d'oxydation en fonction du potentiel imposé.
5. Tracer l'allure du chemin réactionnel pour $\alpha \approx 1$ et $\alpha \approx 0$, que peut-on en déduire sur la nature de l'état de transition ?

2 Courbe $i = f(E)$ - étude du couple Fe^{II}/Fe^{III}

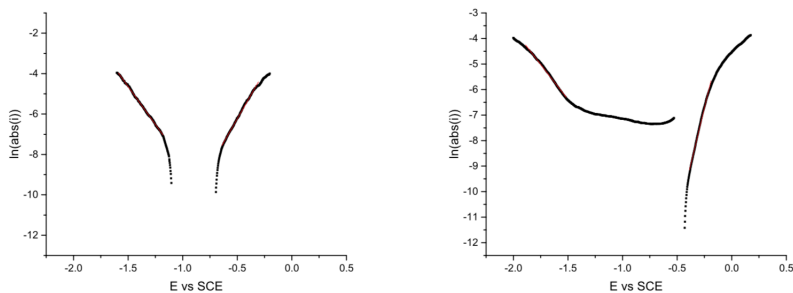
1. Déduire des expressions des vitesses précédentes la forme du courant total mesuré à l'électrode.
2. Pour un courant nul montrer que l'on retrouve la loi de Nernst.
3. On néglige tout problème de transport, donner l'allure théorique des courbes $i = f(E)$ pour différentes valeurs de α et de k_0 .
4. Simplifier l'expression de l'intensité pour des valeurs de surtension importante (Tafel)
On donne la série de graphes de Tafel suivante :



5. Donner la valeur du courant d'échange et de α pour le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur électrode de platine (Pt), de nickel (Ni) et de fer (Fe). Comment expliquer que pour un même couple on obtienne des valeurs différentes ?

3 Application à l'étude de la corrosion

L'étude de la corrosion est le principal domaine de d'application de la théorie de Tafel. Ci dessous un tracé de quelques courbes du Fe et du Cuivre en milieu NaCl saturé :



1. Déterminer le potentiel à courant nul. Quel est sa signification physique ? Par quel couple est-il fixé ?
2. Déterminer le courant correspondant au potentiel de corrosion. Quelle est sa signification physique ?
3. Identifier les courbes données dans l'énoncé.
4. Quel est l'intérêt de la représentation de Tafel ?